

УДК 665.637.8

**А. О. Шрубок**, аспирант (БГТУ);  
**Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Т. Н. Пасько**, студент (БГТУ)

### **МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ**

Изучено влияние модификатора нефтяного гудрона – высокодисперсной углеродсодержащей добавки – на скорость процесса окисления и качество получаемых окисленных битумов. Установлены зависимости температуры размягчения полученных битумов от продолжительности окисления. Определены пенетрация и индекс пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья. Определены релаксационные характеристики окисленных битумов: установлены зависимости времени релаксации и ширины температурного интервала от продолжительности процесса окисления. Установлено, что скорость процесса получения окисленных битумов растет с увеличением количества введенного модификатора за счет сокращения индукционного периода.

The effect of modification of tar by highly carbonaceous additives on the rate of the oxidation process and the quality of oxidized bitumen has been studied. The dependences of the softening temperature of bitumen from the oxidation time have been obtained. Penetration, penetration index of oxidized bitumen modified with highly carbonaceous additives tar fractions have been determined. The relaxation characteristics of oxidized bitumen: dependences of the relaxation time and the width of the temperature range of the duration of the process of oxidation have been obtained. Established that the rate of the process of obtaining oxidized bitumen increases with the number entered modifier by reducing the induction period.

**Введение.** Наиболее острой проблемой при производстве окисленных битумов на постсоветском пространстве является проблема соответствия готовой продукции требованиям потребителя, связанная, в первую очередь, с низким качеством используемого сырья в процессе производства битумов. В последнее десятилетие уровень развития мировой науки и технологии характеризуется разработкой эффективных способов воздействия на макросвойства системы за счет изменения свойств на микроуровне [1]. Данный принцип применим и к нефтяным системам и реализуется, в основном, за счет использования модификаторов, воздействующих на коллоидные и структурные свойства нефтяных систем [2]. Кроме того, применение модификаторов позволяет снизить материальные затраты на производство качественной продукции без существенных и дорогостоящих изменений в технологии производства.

Как известно [3], на физико-химические свойства нефтяной дисперсной системы можно воздействовать за счет изменения соотношения структурных компонентов, входящих в ее состав. Наиболее простым способом изменения соотношения «дисперсионная среда : дисперсная фаза» является введение в нефтяную дисперсную систему компонентов, составляющих одну из этих фаз. Из литературных источников известно [4], что введение твердой фазы способствует образованию в системе дополнительной собственной фазы, отличающейся наличием четкой границы раздела с другими составляющими системы, а

также реакционной инертностью по отношению к этим составляющим. Однако несмотря на существующие предпосылки для исследований в данной области, в настоящее время вопрос применения твердых углеродсодержащих добавок в нефтяные системы остается открытым. В связи с этим цель нашей работы состояла в исследовании влияния высокодисперсной углеродсодержащей добавки как модификатора нефтяного гудрона, используемого как сырье в процессе получения окисленных битумов, на процесс окисления и на коллоидно-структурные свойства получаемых из него окисленных битумов.

**Основная часть.** В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк) (табл. 1). В качестве модификатора была исследована алмазосодержащая шихта производства НПО «СИНТА» (г. Минск). Известно, что алмазная шихта взаимодействует с жидкофазными окислителями при повышенных температурах 150–300°C [5], что может применяться в качестве модификаторов в процессе окисления гудронов, протекающего при 210–280°C. Алмазосодержащая шихта представляет собой порошок черного цвета с насыпной плотностью 0,04–0,15 кг/м<sup>3</sup> (пикнометрическая плотность 2,6–2,7 кг/м<sup>3</sup>) и площадью удельной поверхности 350–450 м<sup>2</sup>/г. В состав алмазосодержащей шихты кроме наноалмазов входят графитоподобные структуры, аморфный углерод, примеси металлов и их соединений. Элементный состав исследуемой алмазной шихты представлен в табл. 2.

Таблица 1  
Свойства исходного сырья – нефтяного гудрона (ОАО «Нафтан»)

Показатель	Значение
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	1,007
Температура н. к., °C	>450
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	>290
Температура размягчения, °C	34,3
Групповой состав, мас. %:	
– асфальтены	7,5
– масла	68,4
– смолы	24,1

Таблица 2  
Элементный состав алмазосодержащей шихты

Элемент	Содержание элемента, мас. %
Углерод	89,99
Кислород	7,92
Кремний	0,02
Хлор	0,13
Кальций	0,11
Железо	0,09
Медь	1,74

Микрофотография исследуемой алмазной шихты представлена на рис. 1.

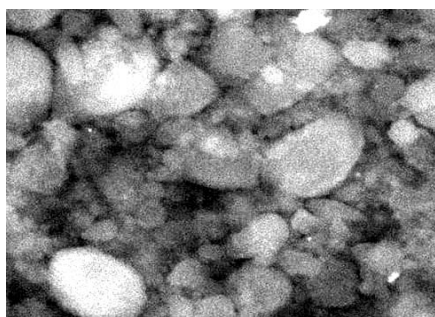


Рис. 1. Микрофотография алмазосодержащей шихты

Для улучшения распределения нанодобавки в сырье предварительно готовили 10%-ную суспензию алмазосодержащей шихты в дизельной фракции, которую затем вводили в подогретый до 60°C нефтяной гудрон при перемешивании. Эффективность распределения модификатора в объеме нефтяного гудрона достигалась за счет барботирования воздухом в процессе окисления [2]. Окисление полученной сырьевой смеси проводили в лабораторном реакторе периодического действия при температуре 245°C, расходе воздуха 1400 мл/мин, продолжительности окисления 8 ч.

Зависимости температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления

при использовании немодифицированного сырья и сырья, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. %, представлены на рис. 2.

Для установления вклада дизельного топлива в процесс окисления было проведено окисление нефтяного гудрона, содержащего эквивалентное вводимой суспензии количество дизельного топлива (рис. 2, кривая 2). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что введение дизельного топлива в сырьевую смесь в малых количествах не оказывает влияния на скорость протекания процесса окисления.

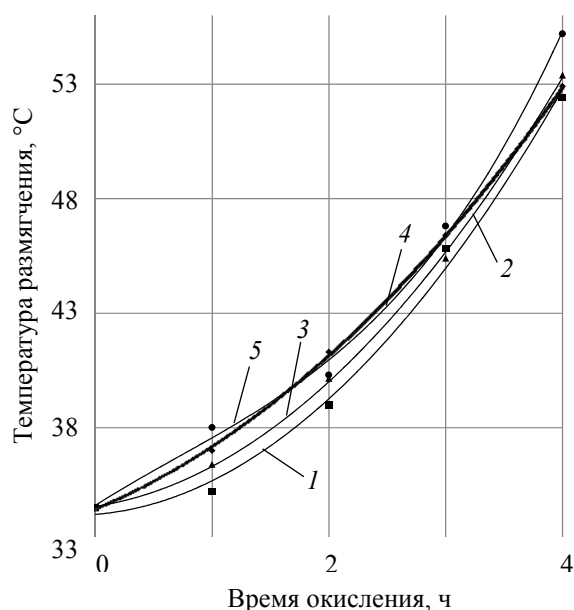


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления: 1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2 – окисленный битум из нефтяного гудрона с дизельным топливом; 3, 4, 5 – окисленный битум из гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. % в пересчете на шихту соответственно

Как видно, введение в гудрон в качестве модификатора высокодисперсной углеродсодержащей добавки позволяет интенсифицировать процесс окисления. Полученные зависимости носят сложный неоднозначный характер. По-видимому, это обусловлено разнонаправленным действием ультрадисперсной углеродсодержащей добавки: с одной стороны, за счет образования дополнительной фазы, не вступающей в реакцию с компонентами нефтяной дисперсной системы, а с другой стороны, за счет взаимодействия входящих в состав алмазосодержащей

шихты металлов переменной валентности, которые, как известно, могут выступать катализаторами жидкофазного окисления [2].

При введении модификатора до 0,15 мас. % наблюдается изменение вида и наклона кинетической кривой, что свидетельствует об изменении направленности протекания процесса окисления по сравнению с окислением немодифицированного сырья. В случае, когда количество модификатора в сырьевой смеси превышает 0,15 мас. %, характер кривой изменяется, что обусловлено, по-видимому, превалирующим действием образующейся новой ультрадисперсной фазы над действием металлов переменной валентности.

Одним из наиболее важных показателей пластичности и твердости нефтяных дорожных битумов, позволяющим оценить сопротивляемость дорожного вяжущего периодическим воздействиям напряжений сдвига, сжатия и перепада температур, является пенетрация, а для характеристики степени структурированности дорожного битума применяют такой показатель, как индекс пенетрации  $I_p$ , который характеризует устойчивость битума к температурным депрессиям и рассчитывается по эмпирической зависимости [2]:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_{RaB} + 500 \cdot \log P - 1952}{t_{RaB} - 50 \cdot \log P + 120},$$

где  $t_{RaB}$  – температура размягчения, °C;  $\log P$  – логарифм пенетрации (по основанию 10) при 25°C (в единицах 0,1 мм).

На рис. 3 представлены зависимости пенетрации и индекса пенетрации окисленных битумов от количества введенного в нефтяной гудрон модификатора.

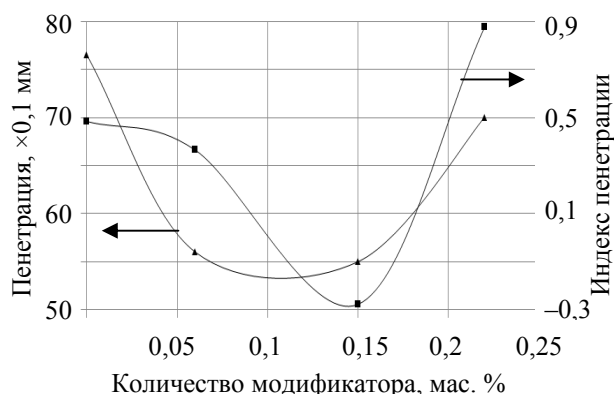


Рис. 3. Зависимость пенетрации и индекса пенетрации окисленных битумов от количества введенного модификатора

Согласно рис. 3, введение алмазосодержащей шихты до 0,15 мас. % в нефтяной гудрон

приводит к получению окисленных битумов с низкими значениями пенетрации и индекса пенетрации. Уменьшение индекса пенетрации свидетельствует об увеличении тепловой чувствительности полученных битумов, что характерно для битумов типа золь [3]. Следовательно, введение ультрадисперсного модификатора в сырье процесса окисления приводит к образованию более упорядоченной структуры нефтяного битума и, соответственно, более стабильной нефтяной дисперсной системы. Битумы, обладающие стабильной коллоидной системой, характеризуются большей долговечностью и сопротивлением к воздействиям больших нагрузок.

Увеличение пенетрации и индекса пенетрации при количестве модификатора 0,22 мас. % происходит из-за образования большого количества мелкодисперсных частиц, которые увеличивают подвижность данного битума. Полученные результаты можно объяснить возрастающим влиянием развитой поверхности вводимого модификатора на формирование структуры нефтяной системы битума, а также изменением соотношения скоростей реакций первичного и вторичного окисления, что влияет на компонентный состав и структурную организацию окисленного битума.

Стоит отметить, что полученные из модифицированного сырья битумы по физико-химическим свойствам соответствуют требованиям СТБ EN 12591 «Битумы дорожные. Технические требования и методы определения».

Для оценки коллоидной структурной организации полученных окисленных битумов были определены характеристики фазового перехода второго рода. Считают [6], что в области кинетических фазовых переходов второго рода (процессы размягчения – стеклования) и области вязкого течения изменение свойств высоковязких нефтяных систем имеет релаксационную природу и связано с перестройкой надмолекулярной структуры и изменением энергий межмолекулярных взаимодействий при изменении состава. Оценка времени релаксации и интервала температур размягчения нефтяной дисперсной системы под влиянием постоянной нагрузки осуществлялась на основе стандартного метода определения температуры размягчения битума по методу «Кольца и шара» (СТБ EN 1427). За время релаксации, согласно [2, 6], принимали время от начала образования видимого мениска на нижней грани кольца до момента прохождения им определенного расстояния в стандартном приборе для измерения температуры размягчения. Интервал температуры размягчения определялся от температуры образования видимого мениска на нижней грани кольца до температуры, соответствующей

моменту падения шарика. Ширина интервала и время релаксации фазового перехода 2-го рода определяются характером межмолекулярных взаимодействий между компонентами битума.

На рис. 4 представлена зависимость времени релаксации от продолжительности окисления.

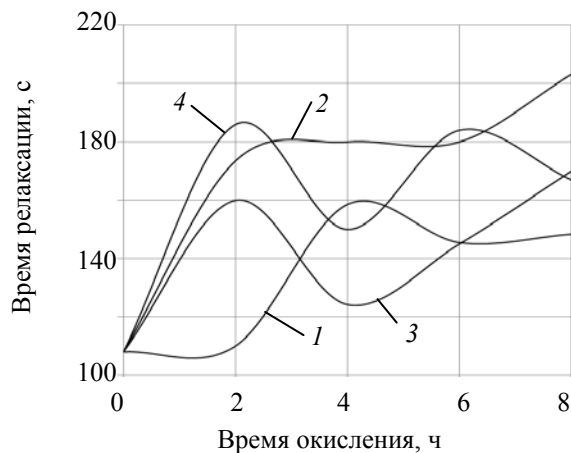


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от продолжительности окисления:

1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. % в пересчете на шихту соответственно

Время релаксации в пластической области не имеет четких корреляций с температурными характеристиками, но имеет схожий характер для исследуемых систем [3, 6]. Для битума, полученного из немодифицированного сырья, наблюдается индукционный период (до 2 ч окисления), время релаксации остается неизменным, после чего наблюдается максимум, соответствующий наиболее пластичному состоянию. Для битумов, полученных из модифицированного сырья, характерно сокращение индукционного периода и смещение максимума во времени. Зависимости ширины температурного интервала фазового перехода 2-го рода представлены на рис. 5 и носят схожий характер с зависимостями времени релаксации от продолжительности окисления.

Из литературных источников [3, 6] известно, что в нефтяных дисперсных системах возможны разнообразные процессы перестройки молекулярной структуры с энергиями от 30 до 1338 Дж/моль для фазового перехода второго рода. Наличие множества экстремальных точек на релаксационных зависимостях свидетельствует о процессах перестройки структурных образований в процессе окисления нефтяного сырья, при этом количество экстремальных точек и характер кривой одинаков для всех полученных

зависимостей, что свидетельствует о схожем протекании процесса окисления во всех исследуемых системах и не противоречит существующим представлениям о релаксационных зависимостях нефтяных дисперсных систем [2, 3, 6].

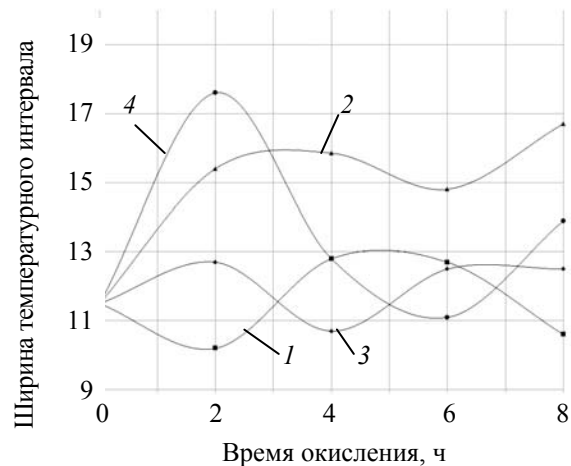


Рис. 5. Зависимость ширины температурного интервала от продолжительности окисления:

1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой в количестве 0,06; 0,15 и 0,22 мас. % в пересчете на шихту соответственно

**Заключение.** Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что применение алмазосодержащей шихты в качестве модификатора сырья оказывает каталитическое действие на процесс окисления, возрастающее с увеличением количества введенного модификатора. При этом получаемые окисленные битумы характеризуются более низкими значениями пенетрации ( $55\text{--}68 \times 0,1$  мм) и индекса пенетрации ( $-0,28\text{--}0,48$ ) по сравнению с битумами, полученными традиционным способом ( $77 \times 0,1$  мм и 0,88 соответственно), что, вероятно, свидетельствует о стабильной коллоидной системе.

На основании экспериментальных данных по релаксационным характеристикам окисленных битумов показано, что в процессе окисления нефтяного гудрона, модифицированного алмазосодержащей шихтой, происходит сокращение индукционного периода (до 2 ч), а процесс окисления характеризуется разнообразием процессов перестройки надмолекулярных структур. Полученные битумы соответствуют всем требованиям существующих стандартов и могут быть использованы в качестве дорожного, строительного и кровельного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № X12M-051).

### Литература

1. Структурная организация нефтяных дисперсных систем / И. З. Мухаметзянов [и др.] // Доклады академии наук РАН. – М., 2002. – Т. 387, № 3. – С. 353–356.

2. Поконова, Ю. В. Нефтяные битумы / Ю. В. Поконова. – СПб.: Синтез, 2005. – 154 с.

3. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

4. Туманян, И. Б. Возможные изменения структуры нефтяных остатков наполненных

наноуглеродом / И. Б. Туманян // Технология нефти и газа. – 2008. – № 2. – С. 25–26.

5. Еременко, А. Н. Химическая очистка и физико-химические свойства ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / А. Н. Еременко. – Кемерово, 2003. – 102 с.

6. Фазовые переходы, реологические и прочностные характеристики нефтеполимерных систем / С. В. Дезорцев [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3 – С. 202–205.

*Поступила 27.02.2013*